



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 926

Int.Cl.³

3(51) D 21 H 1/24

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP D 21 H/ 2368 915

(22) 21.01.82

(44) 09.11.83

(71) siehe (72)

(72) TEPPKE, MANFRED, DR. DIPL.-CHEM.; SCHUSTER, EUGEN, DR. DIPL.-CHEM.;
REINHARDT, BERND, DR. DIPL.-ING.; MUELLER, LOTHAR, DIPL.-CHEM., DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB WTZ DER ZELLSTOFF- UND PAPIERINDUSTRIE L-BUERO SCHUTZRECHTE 8312 HEIDENAU
PIRNAER STR.31/33

(54) PAPIERSTREICHMASSE

(57) Die Erfindung bezweckt eine Vereinfachung bei der Verwendung von Rückständen der Proteingewinnung aus Einzeller-Biomasse als Bindemittel für Papierstreichmassen. Dies wird erfindungsgemäß erreicht, daß das Bindemittel durch einfache Extraktion ganzer oder zerstörter Zellen mit Säure und/oder Alkali in der Wärme bzw. durch enzymatische Behandlung erhalten ist.

PapierstreichmasseAnwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Papierstreichmasse bestehend aus einem Pigment und einem Bindemittel, die als Bindemittel ein Gemisch aus Nucleinsäure bzw. ihren Abbauprodukten, Protein und Kohlenhydraten mikrobieller Herkunft, insbesondere von Hefen und Bakterien enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der DE-AS 2303656 wird die Zusammensetzung einer Papierstreichmasse beschrieben, die als Bindemittel für das Pigment ein Alkalizersetzungsprodukt einer Hefe enthält. Unter Hefen im Sinne der Erfindung sind rohe, getrocknete und auch bearbeitete Hefen zu verstehen, welche z. B. durch die Entfernung von Nucleinsäuren erhalten worden sind. Die Streichmasse dient zur Herstellung von Papier mit ausgezeichneter Bedruckbarkeit.

Das Verfahren hat den Nachteil, daß wertvolles mikrobielles Eiweiß der Ernährung von Mensch und Tier entzogen wird.

Die Papierstreichmasse nach DD-WP 127510 nennt als Bindemittel eine Mischung von Nucleinsäuren und/oder deren Derivaten, z. B. Salzen in Form von Nucleinaten sowie Nucleotiden allein oder mit Proteinen und/oder Kohlenhydraten, ggf. in Kombination mit anderen gebräuchlichen

Bindemittel, wie z. B. thermoplastischen Kunststoffen.

Das bevorzugte Bindemittelgemisch setzt sich, bezogen auf die Gesamttrockenmasse, aus bis zu 90 Gew. % Nucleinsäure und/oder Natriumnucleinat und/oder Nucleotid, bis zu 30 Gew. % aus Protein und bis zu 15 Gew. % aus Kohlenhydraten zusammen.

Es ist möglich, solche Gemische aus mikrobieller Biomasse zu gewinnen und gleichzeitig den o. a. Nachteil der Verwendung von Protein für lediglich industrielle Zwecke zu vermeiden.

Um zu der bevorzugten Ausführungsform des DD-WP 127510 zu gelangen, genügt es im allgemeinen nicht, beispielsweise Hefebiomassen einer einfachen Extraktion zu unterziehen. Die Gewinnung von Gemischen mit bis zu 15 % Kohlenhydraten erfordert eine weitere Aufarbeitung eines derartigen Extraktes oder eine Vorbehandlung der Hefe.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein billiges Bindemittel für Streichmassen zur Herstellung qualitativ hochwertiger Druckpapiere zu finden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die bei der Isolierung von mikrobiellem Protein für Nahrungszwecke als Nebenprodukte anfallenden nucleinsäurehaltigen Extrakte aus Hefen oder Bakterien als Bindemittel für Papierstreichmassen eingesetzt werden können, auch wenn sie im Gegensatz zum DD-WP 127510 durch einstufige Extraktion und damit ohne weitere Aufarbeitung gewonnen werden.

Solche Extrakte sind insbesondere durch einen Kohlenhydratanteil von bis zu 45 % der Trockenmasse gekennzeichnet.

Des weiteren können sie bis zu 50 % der Trockenmasse Nucleinsäuren bzw. deren Abbauprodukte und bis zu 30 % der Trockenmasse Protein enthalten.

Diese gegenüber dem DD-WP 127510 erweiterte Grenze macht die Herstellung des erfindungsgemäßen Bindemittels vom Zweck und den Bedingungen der Aufarbeitung mikrobieller Biomasse weitgehend unabhängig. Auf Grund des geringen technologischen Aufwandes ist sie sogar nicht notwendigerweise an die gleichzeitige Gewinnung bestimmter Zellinhaltsstoffe gebunden. Sie kann erfolgen durch Extraktion ganzer oder zerstörter Zellen mit Säure und/oder Alkali in der Wärme bzw. auch durch enzymatische Behandlung, ggf. unter Verwendung von Salzen und Detergentien. Der so erhaltene nucleinsäurehaltige Extrakt kann aufkonzentriert oder in getrockneter Form eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Bindemittel ist Bestandteil pigmenthaltiger Papierstreichmasse, wobei die Pigmente die Kombinationen Kaolin/Blanc fixe, Kaolin/Blanc fixe/Satinweiß oder auch Kaolin/Blanc fixe/synthetische Silicate darstellen können. Es kann allein, aber auch in Kombination z. B. mit bekannten thermoplastischen Kunststoffen, wie Polyacrylsäure-Mischpolymerisaten, Butadien-Styrol-Copolymerisaten oder Polyvinylacetaten, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis, bezogen auf trockene Feststoffe, von 1 : 10 bis 4 : 1 verwendet werden. Eine Kombination mit wasserlöslichen Bindemitteln, wie z. B. Stärke, Polyvinylalkohol o. a. ist ebenfalls möglich.

Diese neue Streichmasse eignet sich für die Herstellung hochwertiger gestrichener Druckpapiere, wie Chromo- oder Kunstdruckpapier, wobei das erfindungsgemäße Bindemittel mikrobieller Herkunft (Nucleinsäuren bzw. deren Abbauprodukte/Protein/Kohlenhydrate) bisher verwendete natürliche Bindemittel, wie z. B. Kasein oder Carboxymethylcellulose, vollständig in diesen Streichrezepturen ersetzen kann.

Die erzielten Ergebnisse sind insbesondere hinsichtlich Druckfarbenaufnahme, Glanz und Glätte der Papiere überraschend positiv.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine Suspension nachfolgender Zusammensetzung wird im Labor mittels Rakelstab auf ein Streichrohpapier mit einer Masse je Flächeneinheit von 80 g/m^2 aufgetragen:

Blanc fixe	540 Gewichtsteile
Streichkaolin	460 Gewichtsteile
Bindemittelkombination, bestehend aus dem erfindungs- gemäßen Bindemittelgemisch mit	90 Gewichtsteile 12,0 Gewichts-% Gesamt- Nucleinsäure 4,8 Gewichts-% Protein. 35,8 Gewichts-% Kohlenhydrate 19,5 Gewichts-% Asche

(Viskosität einer 30gewichtssprozentigen Lösung mit einem pH-Wert von 7,7 bei $D = 146 \text{ s}^{-1}$ und $25^\circ \text{ C} : 108 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)

und

Polyacrylsäure-Mischpolymerisat	90 Gewichtsteile
Feststoffgehalt	42,8 %
pH-Wert	8,0
Viskosität (Rotationsviskosimeter "Rheotest", 25° C):	
Stufe 10 a ($D = 437 \text{ s}^{-1}$)	27 mPa·s
Stufe 12 b ($D = 656 \text{ s}^{-1}$)	22 mPa·s
Stufe 12 a ($D = 1312 \text{ s}^{-1}$)	15 mPa·s
Viskositätsindex	Stufe 12b Stufe 12a 1,47
Wasserrückhaltevermögen	7 s

Diese Streichmasse weist vergleichsweise eine geringere Viskosität und ein geringeres Wasserrückhaltevermögen auf als eine mit gleichem Anteil an natürlichem Bindemittel mit Kasein versehene Suspension.

Das damit oberflächengeleimte Papier weist folgende Stricheigenschaften nach einer Laborsatinage bei einem Liniendruck von ca. 45 kN/cm auf:

Strichauftrag	8 g/m ²
Weißgrad (Leukometer, Blaufilter)	80,4 %
Rupfwiderstandszahl A (IGT Leipzig)	1,0 m/s
Glanz (GM 70)	12 %

Das Papier weist gegenüber dem mit Kaseinanteil gestrichenem Vergleichsmuster einen um ca. 30 % höheren Glanz und eine um ca. 15 % geringere Rupfwiderstandszahl auf.

Beispiel 2

Analog dem Beispiel 1 wird ein Streichrohpapier mit 80 g/m² verwendet. Die Streichmasse weist folgende Zusammensetzung auf:

Blanc fixe	540 Gewichtsteile
Streichkaolin	460 Gewichtsteile
Bindemittelkombination, bestehend aus dem erfindungs- gemäßen Bindemittelgemisch	90 Gewichtsteile
mit	26,5 Gewichts-% Gesamt- Nucleinsäure
	4,4 Gewichts-% Protein
	14,9 Gewichts-% Kohlenhydrate
	22,6 Gewichts-% Asche

(Viskosität einer 29,9gewichtsprozentigen Lösung mit einem pH-Wert von 7,0 bei $D = 146 \text{ s}^{-1}$ und 25°C : $19 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)

und

Polyacrylsäure-Mischpolymerisat	90 Gewichtsteile
Feststoffgehalt	42,8 %
pH-Wert	6,9

"Rheotest"-Viskosität bei 25°C :

Stufe 10 a ($D = 437 \text{ s}^{-1}$)	46 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
Stufe 12 b ($D = 656 \text{ s}^{-1}$)	34 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
Stufe 12 a ($D = 1312 \text{ s}^{-1}$)	22 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
Viskositätsindex 12b/12a	1,55
Wasserrückhaltevermögen	2 s

Im Vergleich zu einer Streichmasse mit gleichem Anteil an natürlichem Bindemittel (Kasein) weist diese Suspension eine geringere Viskosität und ein geringeres Wasserrückhaltevermögen auf.

Das gestrichene und satinierte Papier mit nachfolgenden Eigenschaften weist gegenüber dem Vergleichsmuster bei einer um ca. 20 % geringeren Rupfwiderstandszahl und einer um ca. 50 % höheren Wasseraufnahme einen um ca. 15 % höheren Glanz auf.

Strichauftrag	7 g/m^2
Weißgrad	81,7 %
Wasseraufnahme nach Cobb	
(10 s)	20 g/m^2
Rupfwiderstandszahl A	0,8 m/s
Glanz	15 %

Beispiel 3

Eine Suspension nachfolgender Zusammensetzung wird analog dem Beispiel 1 auf ein Streichrohpapier von 80 g/m^2 aufgetragen:

Blanc fixe	540 Gewichtsteile
Streichkaolin	460 Gewichtsteile
Bindemittelkombination, bestehend aus dem erfindungs- gemäßen Bindemittelgemisch	90 Gewichtsteile
mit	34,3 Gewichts-% Gesamt- Nucleinsäure
	5,0 Gewichts-% Protein
	9,9 Gewichts-% Kohlenhydrate
	22,6 Gewichts-% Asche

(Viskosität einer 30,2gewichtsprozenthigen Lösung mit einem pH-Wert von 7,1 bei $D = 146 \text{ s}^{-1}$ und 25° C : $31 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)

und

Polyacrylsäureester-Misch- polymerisat	90 Gewichtsteile
Feststoffgehalt	43 %
pH-Wert	6,8

"Rheotest"-Viskosität bei 25° C :

Stufe 10 a ($D = 437 \text{ s}^{-1}$)	50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
Stufe 12 b ($D = 656 \text{ s}^{-1}$)	37 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
Stufe 12 a ($D = 1312 \text{ s}^{-1}$)	24 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
Viskositätsindex 12b/12a	1,54
Wasserrückhaltevermögen	3 s

Im Vergleich zu einer Streichmasse mit gleichem Anteil an natürlichem Bindemittel weist diese Suspension eine etwas geringere Viskosität und ein geringeres Wasserrückhaltevermögen auf.

Das damit oberflächenveredelte Papier besitzt folgende Stricheigenschaften nach einer Laborsatinage analog Beispiel 1:

Strichauftrag	8 g/m ²
Weißgrad	81,7 %
Wasseraufnahme	19 g/m ²
Rupfwiderstandszahl A	1,0 m/s
Glanz	14 %

Gegenüber dem mit gleichem Anteil an natürlichem Bindemittel kaseingestrichenen Vergleichsmuster besitzt das Papier bei gleicher Rupfwiderstandszahl einen um ca. 10 % höheren Glanz und eine um ca. 40 % höhere Wasseraufnahme.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wird folgende Streichmassenrezeptur auf Streichrohnpapier von 80 g/m² aufgetragen:

Blanc fixe	540 Gewichtsteile
Streichkaolin	460 Gewichtsteile
Bindemittelkombination, bestehend aus dem erfindungs- gemäßen Bindemittelgemisch	90 Gewichtsteile
mit	33,1 Gewichts-% Gesamt Nuclein- säure
	10,9 Gewichts-% Protein
	25,0 Gewichts-% Kohlenhydrat
	17,2 Gewichts-% Asche

(Viskosität einer 30,4gewichtsprozentigen Lösung mit einem pH-Wert von 7,0 bei $D = 146 \text{ s}^{-1}$ und 25° C : $46 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)

und

Polyacrylsäureester-Misch-

polymerisat	90 Gewichtsteile
Feststoffgehalt	43,0 %
pH-Wert	7,4

"Rheotest"-Viskosität bei 25° C:

Stufe 10 a ($D = 437 \text{ s}^{-1}$)	32 mPa·s
Stufe 12 b ($D = 656 \text{ s}^{-1}$)	25 mPa·s
Stufe 12 a ($D = 1312 \text{ s}^{-1}$)	16 mPa·s
Viskositätsindex 12b/12a	1,56
Wasserrückhaltevermögen	4 s

Im Vergleich zu einer Streichmasse mit gleichem Anteil an natürlichem Bindemittel (Kasein) weist diese eine geringere Viskosität und ein geringeres Wasserrückhaltevermögen auf.

Das damit oberflächenveredelte und anschließend gemäß Beispiel 1 satinierte Papier besitzt folgende Stricheigenschaften:

Strichauftrag	8 g/m^2
Weißgrad	81,5 %
Rupfwiderstandszahl A	0,8 m/s
Glanz	12 %

Im Vergleich zu dem anteilig mit Kasein oberflächenveredelten Papier weist es eine um ca. 30 % geringere Rupfwiderstandszahl und einen um ca. 30 % höheren Glanz auf.

Beispiel 5

Im halbtechnischen Maßstab wurden auf einem einseitig vorgestrichenen Kunstdruckpapier mit einer Masse je Flächeneinheit von ca. 90 g/m^2 folgende Streichmassen mittels

Luftbürsten-Streichaggregat (mit anschließenden Verreibewalzen) bei einer Maschinengeschwindigkeit von 80 m/min aufgetragen:

Blanc fixe	400 Gewichtsteile
Streichkaolin	340 Gewichtsteile
Satinweiß	260 Gewichtsteile
Bindemittelkombination, bestehend aus dem erfindungs- gemäßen Bindemittelgemisch	34 (A) bzw. 50 (B) Gewichtsteile
mit	33,1 Gewichts-% Gesamt- Nucleinsäure
	10,9 Gewichts-% Protein
	25,0 Gewichts-% Kohlenhydrat
	17,2 Gewichts-% Asche
(Viskosität einer 39,5gewichtsprozentigen Lösung mit einem pH-Wert von 9,2 bei $D = 146 \text{ s}^{-1}$ und 25° C : $209 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)	

Butadien-Styrol-Copolymerisat	197 Gewichtsteile
und	
Polyvinylalkohol	12 Gewichtsteile

Eigenschaften der Streichmasse	Vergleichs- rezeptur mit 34 Gewichts- teilen Kasein	bei Einsatz des erfindungsgemäßen Bindemittelge- misches	
		Gewichtsteile 34 (A)	50 (B)
Feststoffgehalt, %	38,0	35,0	37,2
pH-Wert	10,5	10,2	9,4
Wasserrückhaltevermögen, s	9,2	2,6	2,9
"Rheotest"-Viskosität, mPa·s (25° C):			
Stufe 10 (D = 437 s ⁻¹)	25	25	23
Stufe 12 b (D = 656 s ⁻¹)	23	24	20
Stufe 12 a (D = 1312 s ⁻¹)	20	20	16
Viskositätsindex			
12b/12a	1,15	1,20	1,25

Die gestrichenen (Strichauftrag ca. 19 g/m²) und anschließend laborsatinierten Papiere weisen folgende Eigenschaften auf:

Stricheigenschaften	Vergleichs- papier mit Kaseinanteil	Versuchspapier mit variierterem Anteil an erfindungsgemäßen Bindemittelgemisch	
		A	B
Weißgrad (leukometer, Elaufilter), %	85,6	84,4	84,6
Ulaufnahme (10 s)			
nach Cobb-Unger, g/m ²	4	4	5
Glätte nach Bekk (ca. 10 N), s	245,5	325	258
Glanz nach Gardner, %	17	26	19

Stricheigenschaften	Vergleichs- papier mit Kaseinanteil	Versuchspapier mit variiertem Anteil an erfindungsgemäßen Bindemittelgemisch	
		A	B
Rupfwiderstandszahl A (IGT Leipzig)	4,3	4,0	4,6
K+N-Druckfarbenaufnahme, % 16		19	31

Das Versuchspapier mit einem Anteil an erfindungsgemäßen Bindemittelgemisch weist bei etwa gleicher Rupfwiderstandszahl eine höhere Glätte, einen höheren Glanz und eine höhere Druckfarbenaufnahme auf.

Das mit dem Anteil A an erfindungsgemäßen Bindemittelanteil gestrichene und anschließend praxissatinierte Papier wurde dem Vergleichspapier (anteilig mit Kasein gestrichen) hinsichtlich der Druckeignung gegenübergestellt:

Druckeigenschaften	Vergleichs- papier mit Kaseinanteil	Versuchspapier mit Anteil A an erfindungsgemäßen Binde- mittelgemisch
<u>Labordruck:</u>		
Glanz (GM 70), %	32,2	29,7
Rupfwiderstand, m/s (Probedruckgerät nach Dürner)	4	4
Wischtest, optische Dichte	0,52	0,71

Druckeigenschaften	Vergleichs- papier mit Kaseinanteil	Versuchspapier mit Anteil A an erfin- dungsgemäßem Binde- mittelgemisch
--------------------	---	--

Praxisdruck (Benotung):

Farbannahme

- Schwarzdruck	3	3
- Rotdruck	2 ... 3	3 ... 4

Gleichmäßigkeit

- Schwarzdruck	1 ... 2	2
- Rotdruck	2	1 ... 2
Aufbauen der Farbe	2	1

Beide Papiere wurden von der Druckerei als qualitativ gleichwertig und drucktechnisch geeignet eingestuft.

Erfindungsansprüche

1. Papierstreichmasse, bestehend aus einem Pigment und einem Bindemittel, die als Bindemittel ein Gemisch aus Nucleinsäuren bzw. ihren Abbauprodukten, Protein und Kohlenhydraten mikrobieller Herkunft, insbesondere von Hefen und Bakterien, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel durch einfache Extraktion ganzer oder zerstörter Zellen mit Säure und/oder Alkali in der Wärme bzw. durch enzymatische Behandlung, ggf. unter Verwendung von Salzen und Detergentien, erhalten ist.
2. Papierstreichmasse nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel bis zu 50 % der Trockenmasse aus Nucleinsäuren bzw. deren Abbauprodukten, bis zu 45 % der Trockenmasse aus Kohlenhydraten und bis zu 30 % der Trockenmasse aus Protein besteht.
3. Papierstreichmasse nach Punkten 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel zur Bindung von Kombinationen aus bis zu 3 Pigmenten allein oder im Gemisch mit herkömmlichen Bindemitteln eingesetzt ist.